第28卷 第4期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.4
2016年7月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Jul. 2016

Cr对耐蚀钢筋在混凝土模拟液中耐蚀机理的影响

金 柱[1] 程学群[1] 刘 明[1] 李晓刚[1,2]

1. 北京科技大学腐蚀与防护中心 北京 100083;

2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波 315201

摘要: 研究了Cr对低合金耐蚀钢筋在饱和$Ca(OH)_2$混凝土模拟液中耐蚀性能的影响机制，为低合金耐蚀钢筋的研发提供理论上的依据。周期浸润腐蚀及循环动电位极化等实验表明，含Cr耐蚀钢筋的腐蚀敏感性及腐蚀速率远低于HRB400钢筋，其耐蚀机理主要表现为：Cr的添加改变了耐蚀钢筋的显微组织，形成大量细小且均匀分布的粒状贝氏体；Cr的添加改变了钢筋表面钝化膜的组成，使得含Cr耐蚀钢筋在混凝土模拟孔隙液中的点蚀电位更高，钝化膜更稳定；含Cr耐蚀钢筋的腐蚀产物中α-FeOOH的含量高于HRB400，进一步改善了钢筋耐蚀性。

关键词: 低合金钢筋 Cr 腐蚀 X射线衍射 X射线光电子谱

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)04-0291-07

Influence of Cr on Corrosion Performance of Corrosion-resistant Rebar 5Cr Steel in Simulated Concrete Pore Solutions

JIN Zhu[1], CHENG Xuequn[1], LIU Ming[1], LI Xiaogang[1,2]

1. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

Abstract: The effect of alloyed Cr on the corrosion behavior of a corrosion-resistant rebar 5Cr steel in simulated concrete pore solutions (saturated $Ca(OH)_2$ solution) with various Cl^- contents was investigated. The results showed that the corrosion resistance of 5Cr steel is much better than HRB400 steel, and which may be attributed to the following reasons: the addition of 5%Cr enabled the microstructure of the steel to be refined as bainites dispersed uniformly on ferrites; the passive film formed on 5Cr steel to be modified to exhibita nobler pitting potential in simulated concrete pore solution and to possess a higher content of α-FeOOH in the rust scales, which all lead to the corrosion resistance of 5Cr steel superior to HRB400 steel.

Key words: low alloying steel rebar, Cr, corrosion, XRD, XPS

定稿日期: 2015-10-14

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2014CB643300) 和国家材料环境腐蚀平台项目资助

作者简介: 金柱，男，1990年生，硕士生

通讯作者: 程学群，E-mail: chengxuequn@ustb.edu.cn，研究方向为耐蚀合金研发及耐蚀机理、工业环境腐蚀与防护以及表面处理

DOI: 10.11903/1002.6495.2015.284

1 前言

混凝土结构中钢筋锈蚀的问题，尤其是氯盐环境下钢筋锈蚀引起混凝土结构过早失效的问题，一直以来让世界各国饱受困扰[1-3]。同时，随着人类环保要求的提高及开发海洋力度加大，普通钢筋不再能满足耐蚀性要求，耐腐蚀钢筋 (不锈钢钢筋、涂环氧树脂钢筋等) 的市场需求与日俱增[4-7]。环氧树脂涂层钢筋对涂敷层要求严格，在运输、装卸浇筑时存在涂层易破裂等的缺陷；不锈钢的生产成本较高限制了其推广和应用。因此研发耐蚀性高且成本低廉，同时强度满足应用要求的钢筋材料成了人们关注的重点[8,9]。近年来，通过化学成分的调整、加工工艺优化等方法研发低合金耐蚀钢筋逐渐成为耐腐蚀钢筋发展的趋势，而国内关于这方面的研究仍处于起步阶段[10,11]。

目前针对耐蚀钢筋的相关研究主要集中在钢筋的机械性能以及混凝土钢筋构件的承载能力等方面，而对其在混凝土中腐蚀行为的研究较为匮乏，然而钢筋的锈蚀往往是混凝土结构发生失效的主要原因之一[12-17]。在高碱性的混凝土孔隙液中，钢筋表面通常会形成一层致密的、厚度约2~10 nm的钝化膜，从而阻止Cl^-等腐蚀介质传递至基体表面，保护钢筋免受腐蚀，但是当钢筋处于钝化状态的环境发生变化时，钢筋就有可能去钝化 (钝化膜破裂) 而发生锈蚀[18-21]。其中引起钢筋去钝化最主要的原因之一便是Cl^-的侵入，Cl^-是混凝土中钢筋极强的去钝化剂，Cl^-引起的钢筋锈蚀也是最为普遍和严重的[22,23]。

本文以HRB400钢筋和一种新型含铬耐蚀钢筋作为研究对象，采用周期浸润腐蚀实验结合电化学测试技术研究了两种钢筋在饱和$Ca(OH)_2$混凝土模拟液中的腐蚀规律，并分析阐明含铬耐蚀钢筋中Cr的作用机理，为新型低合金耐蚀钢筋的开发提供理论依据。

2 实验方法

实验材料采用南钢生产的普通钢筋HRB400，其主要化学成分 (质量分数，%) 为：C 0.19，Si 0.57，Mn 0.57，S 0.024，P 0.017，Fe 余量。在HRB400成分的基础上，通过合金化再加入质量分数为5%Cr，轧制得到一种含Cr耐蚀钢筋，记为5Cr。钢筋试样经过150-2000号水砂纸依次打磨，用2.5 μm Al_2O_3抛光膏进行抛光后，采用4%的硝酸酒精侵蚀，在光学显微镜下进行观察。

周期浸润腐蚀实验采用自主研制的周期浸润加速腐蚀实验箱。实验溶液以饱和$Ca(OH)_2$溶液 (pH值为12.68) 作为混凝土模拟液，并添加质量分数分别为0%，0.05%，0.1%，0.25%，0.5%，1%的NaCl，实验溶液均由二次去离子水和分析纯试剂配制。溶液温度约为25 ℃，干燥室内最高温度为35 ℃，每一循环周期60 min，其中浸润时间12 min，腐蚀周期为144 h。试样为用户接收状态的钢筋棒，长度为50 mm，每组实验采用3个平行样，实验前需将钢筋用去离子水、无水乙醇依次清洗，热风吹干，置于干燥箱中24 h后用分析天平 (精确至0.001 g) 称重得试样初始重量为w_0(g)。实验后将钢筋棒置于去离子水中浸洗，应注意避免碰掉腐蚀产物，然后冷风吹干置于干燥箱中24 h后称重w_t(g)。根据公式 $(w_t-w_0)/w_0$ 计算钢筋的增重率，以表征钢筋的腐蚀程度。

利用UltimalV X射线衍射仪 (XRD) 分析两种钢筋腐蚀产物的组成，扫描速率为4°/min，扫描范围为10°~100°。测试选用Cu靶，管电压40 kV、管电流40 mA。实验材料为粉末状，需要满足晶粒细小、无择优取向的条件，因此将钢筋表面腐蚀产物刮下后，研磨至粒度小于10 μm。XRD实验前将研磨后的腐蚀产物粉末填充到玻璃板中，滴入丙酮固定粉末。

循环动电位扫描极化曲线的测量在VMP3多通道电化学工作站上进行，实验采用常规的三电极体系，以饱和甘汞电极 (SCE)、铂片分别作为参比电极、辅助电极。工作电极为待测钢筋，试样尺寸为10 mm×10 mm×3 mm，非工作面用环氧树脂密封与腐蚀介质绝缘，工作面积为1 cm^2，测试前用150~1000号水砂纸依次打磨，并用去离子水清洗吹干。实验前采用硅橡胶涂覆试样与环氧树脂接触边缘以防止发生缝隙腐蚀。实验溶液为含不同Cl^-浓度的饱和$Ca(OH)_2$溶液，所有溶液均采用二次去离子水和分析纯化学试剂配制。循环动电位极化曲线的测量是在开路电位稳定后，先从阴极方向−0.40 V_{SCE}处往阳极方向以0.5 mV/s的速率进行动电位扫描，当阳极电流密度达到100 μA/cm^2时进行反向极化扫描。每组试样测试三次以获得可靠的实验结果。

采用ESCALab250Xi多功能电子能谱仪检测HRB400和5Cr在pH值为12.68的SPS中预钝化7 d后所形成的钝化膜的组成。X射线源采用Al K_α (1486.71 eV)，光源功率为100 W，全谱扫描范围为0~1350 eV，能量分析器通过能100 eV。通过Thermo Avantage软件分峰拟合能谱，采用C1s (284.6 eV) 对能谱进行校正，结合能标准数据采自NISTX-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database。

3 结果与讨论

3.1 显微组织

图1为两种钢筋的显微组织。图1a，HRB400的

显微组织由块状铁素体、珠光体和极少量贝氏体组成。层片状珠光体组织由铁素体片和渗碳体片交替紧密堆叠而成，本身便形成了许多腐蚀微电池，降低了钢筋的耐蚀性[24~26](图1a)。5Cr的显微组织由细小的粒状贝氏体均匀地分布在准多边形铁素体上构成，提高了钢筋的组织均匀性(图1b)。由此可见，添加合金元素Cr显著改变了钢筋的显微组织，进而改善钢筋的耐蚀性能。

3.2 两种钢筋在混凝土模拟溶液中的腐蚀规律

图2为两种钢筋在含不同浓度Cl^-的饱和$Ca(OH)_2$混凝土模拟液中周期浸润腐蚀144 h后腐蚀形貌图。两种钢筋均以局部腐蚀为主，随着混凝土模拟液中Cl^-浓度的增加，钢筋表面的腐蚀产物逐渐增多。两种钢筋周浸腐蚀后的增重率随模拟液中Cl^-浓度的变化曲线如图3所示，可以看出随着混凝土模拟液中Cl^-浓度的增加，两者的增重率均上升，钢筋腐蚀更加严重。在含相同Cl^-的模拟液中，5Cr的增重率显著低于HRB400，可见耐蚀钢筋中合金元素Cr的加入能够显著改善其耐蚀性。

3.3 腐蚀产物分析

HRB400和5Cr在含氯的饱和$Ca(OH)_2$溶液中周期浸润腐蚀144 h后产物的XRD谱如图4所示，

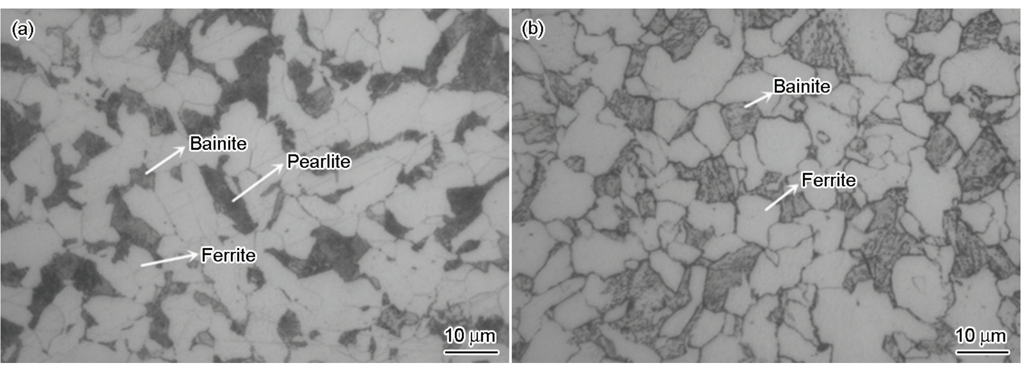


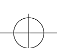
图1 两种钢的金相显微组织

Fig.1 Metallographic microstructures of HRB400 (a) and 5Cr (b) steels



图2 HRB400和5Cr钢在不同Cl^-浓度的饱和$Ca(OH)_2$溶液中的宏观腐蚀形貌

Fig.2 Corrosion morphologies of HRB400 and 5Cr steels in saturated $Ca(OH)_2$ solution containing various Cl^- contents: (a) 0; (b) 0.05%; (c) 0.10%; (d) 0.25%; (e) 0.50%; (f) 1%



两种钢的腐蚀产物成分相同，均由α-FeOOH (Goethite)、γ-FeOOH (Lepidocrocite) 及 γ-Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 (Maghemite or Magnetite) 组成，其中γ-Fe_2O_3或Fe_3O_4不能通过XRD鉴别出来。采用HighScore软件对两者腐蚀产物进行半定量分析所得结果如图5所示，其中5Cr的腐蚀产物中α-FeOOH含量比HRB400高，而γ-FeOOH的含量比HRB400低。γ-FeOOH相当于电化学活性物质，它是电化学反应过程中生成的一种中间产物，可作为还原剂促进钢筋腐蚀；而α-FeOOH作为最稳定的羟基铁氧化物，是一种绝缘的非活性物质，是保护性腐蚀产物的主要成分[27,28]。由此可见，5Cr钢筋表面的腐蚀产物比HRB400更稳定，更具保护性，从而提高其耐蚀性。

3.4 电化学行为研究

采用循环动电位扫描极化曲线研究两种钢筋在混凝土模拟液中的电化学行为，所得结果如图6所示。在不含Cl^-的饱和$Ca(OH)_2$溶液中，HRB400和5Cr很快进入稳定钝化状态，且5Cr的维钝电流密度低于HRB400 (图6a)。本文中进行循环动电位扫描极化时，将电流密度为10 μA·cm^{-2}处的电位值定义为点蚀电位 (E_b)，即钝化膜被击穿时的电位，反向极化时曲线与正向极化曲线的交点电位值定义为再钝化电位 (E_p)。因此，在不含Cl^-的模拟液中，HRB400和5Cr的E_b分别为736和781 mV，当极化电位超过E_b时，钝化膜遭到破坏，电流密度急剧增大。当电流超过100 μA·cm^{-2}后进行反向极化，可以看到E_p与E_b几近重合。钢筋的再钝化过程是钝化膜的形成和点蚀的动态竞争的结果，E_p越高，钢筋越易发生再钝化。因此两种钢筋在不含Cl^-的混凝土模拟液中都能完成再钝化，使钝化膜趋于完整状态，说明在不含Cl^-的高碱性环境下，HRB400和5Cr均具有良好的耐蚀性能。

图7为两种钢筋的点蚀电位和再钝化电位随混凝土模拟液中Cl^-浓度的变化规律。随着Cl^-浓度的增加，两种钢筋的E_b和E_p均下降。对于HRB400，一旦模拟液中的Cl^-浓度超过0.10 mol/L时，E_b急剧降低，不再存在稳定的钝化区间，如图6c；而对于5Cr，即使模拟液中的Cl^-浓度为0.50 mol/L时，仍存在很短但较稳定的钝化区间，如图6e。在相同Cl^-浓度的模拟液中，5Cr的E_b和E_p均高于HRB400，说明5Cr钝化膜的稳定性和再钝化能力高于HRB400，这也是5Cr耐蚀性优于HRB400的原因之一。

3.5 钝化膜成分分析

图8~10分别为两种钢筋在饱和的$Ca(OH)_2$溶液中浸泡7 d后形成的钝化膜中Fe2p、Cr2p和O1s

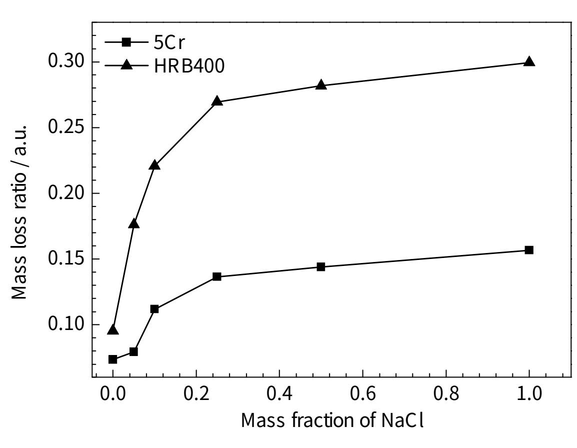


图3 HRB400和5Cr钢在不同Cl^-浓度的饱和$Ca(OH)_2$溶液中的失重率

Fig.3 Mass loss ratio of HRB400 and 5Cr steels in saturated $Ca(OH)_2$ solution containing various Cl^- contents

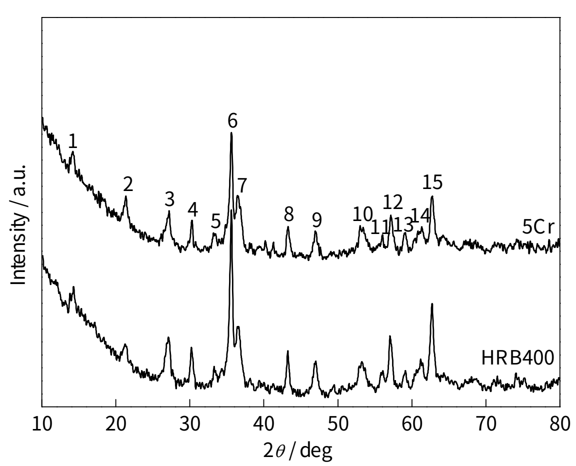
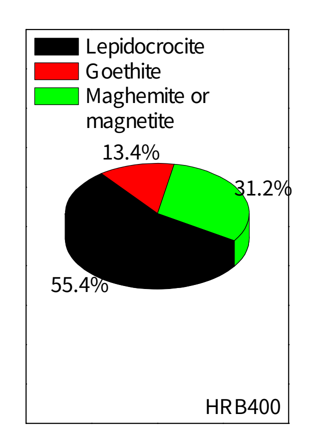


图4 HRB400和5Cr钢在含Cl^-的饱和$Ca(OH)_2$溶液中的腐蚀产物的XRD谱

Fig.4 XRD spectra of rust phases of HRB400 and 5Cr steels in chloride-containing saturated $Ca(OH)_2$ solution



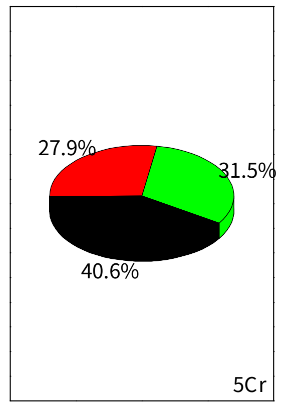


图5 HRB400和5Cr钢在含Cl^-的饱和$Ca(OH)_2$溶液中的腐蚀产物的半定量分析

Fig.5 Semi-quantification of rust phases of HRB400 and 5Cr steels in chloride-containing saturated $Ca(OH)_2$ solution

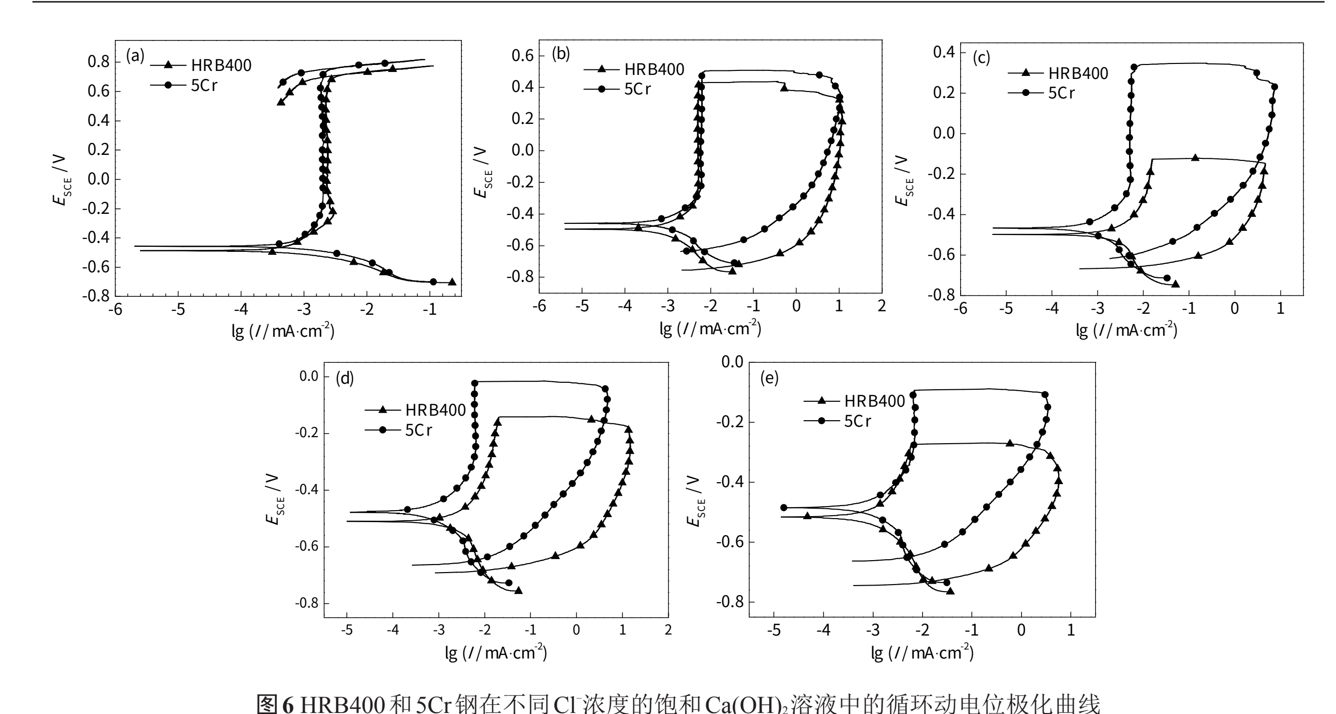


图6 HRB400和5Cr钢在不同Cl^-浓度的饱和$Ca(OH)_2$溶液中的循环动电位极化曲线

Fig.6 Cyclic potentiodynamic polarization curves of HRB400 and 5Cr steels in saturated $Ca(OH)_2$ solution with various Cl^- contents. (a) 0%; (b) 0.5%; (c) 0.75%; (d) 1.5%; (e) 2.5%

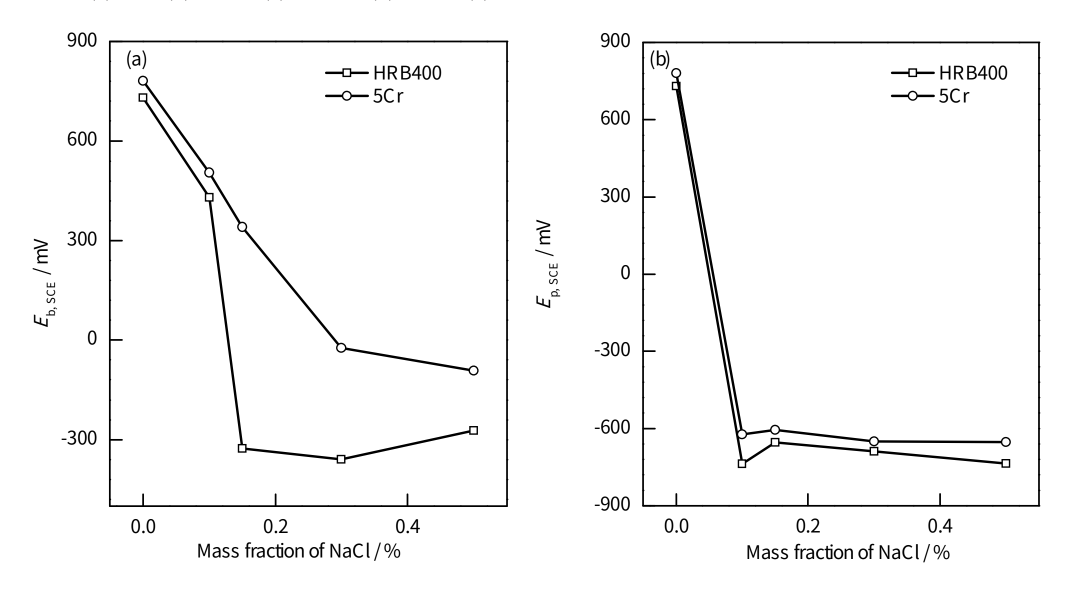
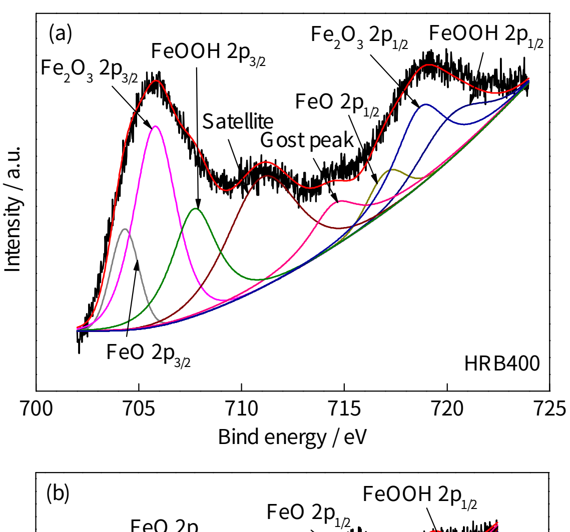


图7 HRB400和5Cr钢在不同Cl^-浓度的饱和$Ca(OH)_2$溶液中的部分电化学参数

Fig.7 Electrochemical parameters of HRB400 and 5Cr steels in saturated $Ca(OH)_2$ solution with various chloride contents: (a) pitting potential; (b) re-passivation potential

峰的XPS窄幅扫描谱。如图8所示，经拟合发现，5Cr的Fe2p窄幅扫描谱中的Fe2p3/2峰由3个峰叠加而成，相应的结合能为707.1，710.7和711.7 eV，分别对应Fe单质、FeO和FeOOH；而HRB400的Fe2p窄幅扫描谱中的Fe2p3/2峰也由两个峰叠加而成，相应的结合能分别为709.5和711.7 eV，分别对应FeO和FeOOH。如图9所示，经拟合发现，5Cr的Cr2p窄幅扫描谱中的Cr2p3/2峰则由两个峰叠加而成，相应的结合能为577.1和578.5 eV，分别对应$Cr(OH)_3$和CrO_3；而HRB400的Cr2p窄幅扫描谱中并未出现表征Cr的特征峰。两种钢筋的O1s窄幅扫描谱经拟合后均由3个峰叠加而成，如图10所示。其中530.2 eV处的峰表征FeO及Fe_2O_3中O^{2-}的结合能，而531.8 eV处的峰则表征FeOOH和$Cr(OH)_3$中OH^-的结合能。

可以看出，两种钢筋的表面钝化膜中均含有Fe、O，5Cr的表面钝化膜中明显含有Cr，而HRB400钝化膜组成中并无Cr存在。钢筋表面钝化膜的半导体特性与其化学组成密切相关[29~31]，5Cr钢筋表面钝化膜中Cr以$Cr(OH)_3$和CrO_3的形式存在，改变了



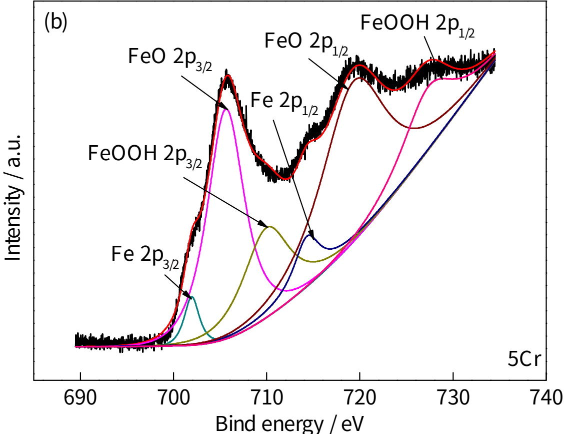


图 8 HRB400 和 5Cr 钢在饱和的 $Ca(OH)_2$ 溶液中预钝化7d后表面钝化膜中Fe2p的XPS窄幅扫描谱

Fig.8 XPS spectra of Fe2p of the passive films formed on the surfaces of HRB400 (a) and 5Cr (b) steels after passivation in saturated $Ca(OH)_2$ solution for 7 d

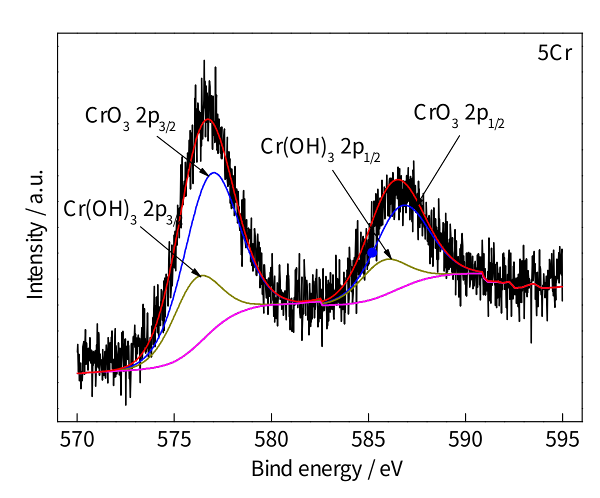
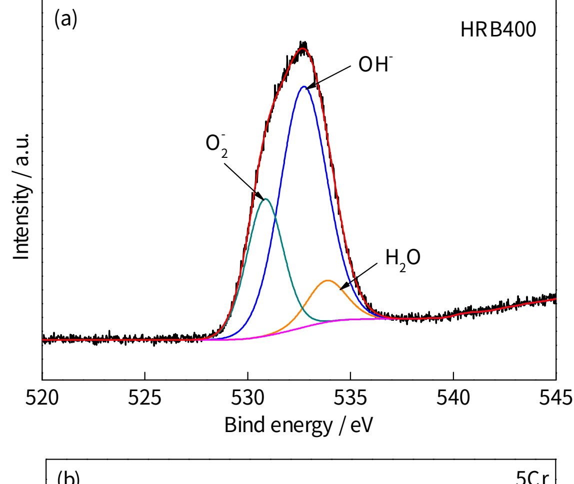


图 9 5Cr 钢在饱和的 $Ca(OH)_2$ 溶液中预钝化 7 d 后表面钝化膜中Cr2p的XPS窄幅扫描谱

Fig.9 XPS spectra of Cr2p of the passive films formed on the surfaces of 5Cr steels after passivation in saturated $Ca(OH)_2$ solution for 7 d

其表面钝化膜的组成，钝化膜更加稳定，从而提高了钢筋的耐蚀性。



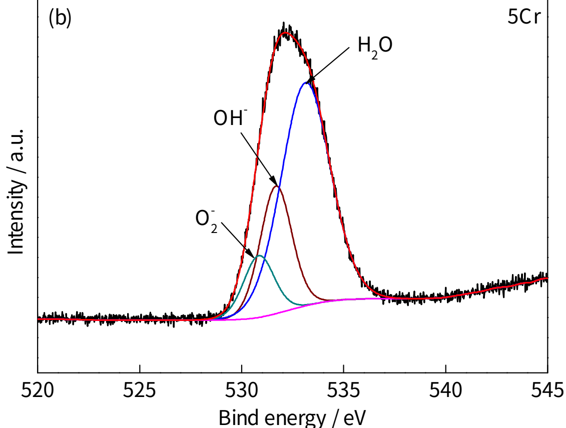


图 10 HRB400 和 5Cr 钢在饱和的 $Ca(OH)_2$ 溶液中预钝化7 d后表面钝化膜中O1s的XPS窄幅扫描谱

Fig.10 XPS spectra of O1s of the passive films formed on the surfaces of HRB400 (a) and 5Cr (b) steels after passivation in saturated $Ca(OH)_2$ solution for 7 d

4 结论

(1) Cr的添加改变了钢筋的显微组织，5Cr由细小弥散的粒状贝氏体均匀地分布在准多边形铁素体上构成，提高了钢筋的组织均匀性，耐蚀性得到改善。

(2) 在含氯的饱和氢氧化钙溶液中，5Cr的腐蚀产物中*α*-FeOOH的含量高于HRB400，而*γ*-FeOOH的含量低于HRB400，5Cr表面生成的腐蚀产物更稳定，更具保护性。

(3) Cr的添加改变了钢筋表面钝化膜的组成，在含相同 Cl^- 浓度的混凝土模拟液中，5Cr的点蚀电位高于HRB400，钝化膜更稳定。

参考文献

[1] Shi X, Xie N, Fortune K, et al. Durability of steel reinforced concrete in chloride environments: An overview [J]. Constr. Build. Mater., 2012, 30: 125

[2] Zhang F, Pan J, Lin C. Localized corrosion behaviour of reinforcement steel in simulated concrete pore solution [J]. Corros. Sci., 2009, 51(9): 2130

[3] 周剑婷. 高温条件下混凝土模拟孔隙液中钢筋腐蚀 [D]. 上海交通大学, 2010

[4] 宋立元. 海洋钢筋混凝土结构氯离子腐蚀耐久性研究 [D]. 大连理工大学, 2009

[5] 田惠文, 李伟华, 宗成中等. 海洋环境钢筋混凝土腐蚀机理和防腐涂料研究进展 [J]. 涂料工业, 2008, (8): 62

[6] Romano P, Brito P S D, Rodrigues L. Monitoring of the degradation of concrete structures in environments containing chloride ions [J]. Constr. Build. Mater., 2013, 47: 827

[7] 孙伟, 宋丹, 蒋金洋. 严酷环境用耐蚀筋材的应用与研究进展 [A]. 中国公路学会养护与管理分会.2013年全国公路养护技术学术年会论文集桥隧卷 [C]. 厦门, 2014: 5

[8] 任玉辉, 张欢. 耐腐蚀钢筋发展趋势及推广思考 [A]. 2012年金属制品行业技术信息交流会论文集 [C]. 济源, 2012: 3

[9] 邢宇. 浅谈混凝土桥防腐蚀技术 [J]. 科技信息, 2013, 24: 396

[10] 郭湛, 完卫国, 孙维等. 含稀土高强度耐腐蚀钢筋的研究 [J]. 钢铁, 2010, 45(12): 53

[11] 王钧, 关小军, 周家娟. 合金元素对钢筋耐腐蚀性能和机械性能的影响 [J]. 特殊钢, 2004, 31(6): 22

[12] Chen Y, Yang Z, Wang H. Comprehensive properties of 400 mpa grade corrosion-resistant rebar [J]. J. Iron Steel Res. Int., 2012, 19 (12): 48

[13] Sun W L Z C, Southeast U, Nan J, et al. Durability and service life prediction of concrete under coupling action of chloride penetration and carbonation in sea air [Z]. Shanghai, 200611

[14] Paul S K, Rana P K, Das D, et al. High and low cycle fatigue performance comparison between micro-alloyed and TMT rebar [J]. Constr. Build. Mater., 2014, 54: 170

[15] Kakooei S, Akil H M, Dolati A, et al. The corrosion investigation of rebar embedded in the fibers reinforced concrete [J]. Constr. Build. Mater., 2012, 35: 564

[16] 林碧兰, 徐玉野. HRB400钢筋在模拟混凝土孔隙液中的电化学腐蚀行为 [J]. 长江大学学报 (自然科学版) 理工卷, 2010, (4): 143

[17] Chen Y Y, Tzeng H J, Wei L I, et al. Mechanical properties and corrosion resistance of low-alloy steels in atmospheric conditions containing chloride [J]. Mater. Sci. Eng., 2005, A398(1/2): 47

[18] Abd El Haleem S M, Abd El Wanees S, Bahgat A. Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. V. Role of chloride and sulphate ions in the corrosion of reinforcing steel in saturated $Ca(OH)_2$ solutions [J]. Corros. Sci., 2013, 75: 1

[19] Pradhan B, Bhattacharjee B. Rebar corrosion in chloride environment [J]. Constr. Build. Mater., 2011, 25(5): 2565

[20] Kou Il M, Novák P, Bojko M. Threshold chloride concentration for stainless steels activation in concrete pore solutions [J]. Cement Concr. Res., 2010, 40(3): 431

[21] Yu H, Chiang K K, Yang L. Threshold chloride level and characteristics of reinforcement corrosion initiation in simulated concrete pore solutions [J]. Constr. Build. Mater., 2012, 26(1): 723

[22] Meira G R, Andrade C, Vilar E O, et al. Analysis of chloride threshold from laboratory and field experiments in marine atmosphere zone [J]. Constr. Build. Mater., 2014, 55: 289

[23] Angst U M, Elsener B, Larsen C K, et al. Chloride induced reinforcement corrosion: Electrochemical monitoring of initiation stage and chloride threshold values [J]. Corros. Sci., 2011, 53(4): 1451

[24] Chen A, Xu J, Li R, et al. Corrosion resistance of high performance weathering steel for bridge building applications [J]. J. Iron Steel Res. Int., 2012, 19(6): 59

[25] 程学群, 田玉琬, 尹雨群等. 新型低合金钢Q415NH腐蚀行为研究 [J]. 科技导报, 2013, 24: 21

[26] Wang Z, Yin F, Wu L, et al. Corrosion resistance on high strength bainitic steel and 09CuPCrNi after wet-dry cyclic conditions [J]. J. Iron Steel Res. Int., 2013, 20(2): 72

[27] Singh J K, Singh D D N. The nature of rusts and corrosion characteristics of low alloy and plain carbon steels in three kinds of concrete pore solution with salinity and different pH [J]. Corros. Sci., 2012, 56: 129

[28] Cano H, Neff D, Morcillo M, et al. Characterization of corrosion products formed on Ni 2.4 wt%-Cu 0.5 wt%-Cr 0.5 wt% weathering steel exposed in marine atmospheres [J]. Corros. Sci., 2014, 87: 438

[29] 林昌健, 茅禹, 田昭武. 电化学改性不锈钢钝化膜的耐蚀机理研究 I. 钝化膜的化学组分、结构及表面缺陷特征 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1992, 12(3): 205

[30] Ghods P, Burkan Isgor O, Bensebaa F, et al. Angle-resolved XPS study of carbon steel passivity and chloride-induced depassivation in simulated concrete pore solution [J]. Corros. Sci., 2012, 58: 159

[31] 胡融刚, 林昌健. 电化学改性不锈钢钝化膜的XPS/SERS研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(3): 21

